

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80690

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	F I	
C 0 9 J 107/00		C 0 9 J 107/00	
B 6 0 C 13/00		B 6 0 C 13/00	A
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02	Z
153/02		153/02	
175/04		175/04	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号	特願平9-277344	(71) 出願人	000122298 王子製紙株式会社 東京都中央区銀座4丁目7番5号
(22) 出願日	平成9年(1997)10月9日	(72) 発明者	高橋 博美 栃木県宇都宮市平出工業団地27番地の2 王子製紙株式会社粘着紙開発研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平9-192161	(72) 発明者	小川 裕一 栃木県宇都宮市平出工業団地27番地の2 王子製紙株式会社粘着紙開発研究所内
(32) 優先日	平9(1997)7月17日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 タイヤ用粘着剤組成物および粘着シート

(57) 【要約】

【課題】 タイヤに貼付して使用する粘着シートに関し、低温時でもタイヤ表面に強固に接着でき、タイヤから剥がした時の糊残りや打ち抜き加工した際の糊のはみ出しがなく、さらに打ち抜き時の糊切れや投鉛性に優れ、表面基材の変色も起こさないタイヤ用の粘着剤組成物および粘着シートを提供する。

【解決手段】 (A) 天然ゴム25～70重量%、(B) AB A型ブロック共重合体75～30重量%からなるエラストマー100重量部に対して粘着付与剤50～150重量部配合したものを主成分とするタイヤ用粘着剤組成物およびこの粘着剤組成物を用いた粘着シートである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)天然ゴム25～70重量%、(B)ABA型ブロック共重合体75～30重量%からなるエラストマー100重量部に対して粘着付与剤50～150重量部配合したものを主成分とするタイヤ用粘着剤組成物。

【請求項2】ABA型ブロック共重合体が、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体である請求項1記載のタイヤ用粘着剤組成物。

【請求項3】エラストマー100重量部に対してポリイソシアネート化合物0.1～10重量部配合した請求項1または2記載のタイヤ用粘着剤組成物。

【請求項4】ポリイソシアネート化合物が4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートである請求項3記載のタイヤ用粘着剤組成物。

【請求項5】請求項1～4のいずれか一項に記載のタイヤ用粘着剤組成物を表面基材の裏面に設けた粘着シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は自動車用タイヤ、航空機用タイヤ等のゴムタイヤに接着可能な表示ラベルに使用する粘着剤組成物および粘着シートに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、粘着シートは、商業用、事務用、工程管理用、物流管理用、家庭用等、非常に広範囲にわたって、ラベル、シール、ステッカー、ワッペン、配送伝票等の形で使用されている。この粘着シートの一般的構成を説明すると、表面基材と剥離シートとの間に粘着剤をサンドイッチにした状態のものであり、表面基材としては紙、フォイル、あるいはフィルム等が使用される。また、剥離シートとしてはグラシン紙のような高密度原紙、クレーコート紙、クラフト紙や上質紙等にポリエチレン等の樹脂フィルムをラミネートしたポリラミ原紙、あるいはクラフト紙や上質紙等にポリビニルアルコール、澱粉等の水溶性高分子と顔料とを主成分とする塗工層を設けた樹脂コーティング原紙等にシリコン化合物やフッ素化合物の如き剥離剤を塗布したものが用いられる。そして、粘着剤としてはゴム系、アクリル系、ビニルエーテル系のエマルジョン、溶剤ないしは無溶剤型の各種粘着剤が使用される。

【0003】粘着シートの一つの用途として、自動車タイヤ等の車両用ゴムタイヤを物流管理するためのデータを表示するタイヤ用粘着シートがある。タイヤ用粘着シートはメーカー名、タイヤ名、タイヤ巾、扁平率、タイヤ構造、リム径、価格、使用上の注意等のデータを表示した粘着シートをゴムタイヤに貼着使用するものである。

【0004】その貼着使用中にタイヤから移行してくる

アミン系老化防止剤、芳香族系オイル等により粘着シート表面の黒色(黒色化)が著しいため、従来のタイヤ用粘着シートには、片面にアルミニウム蒸着被覆膜を有するポリエステルフィルムを支持体とし、該フィルムのアルミニウム蒸着面に粘着剤層を設け、被蒸着面にメーカー名、タイヤ名、タイヤ巾、扁平率、タイヤ構造、リム径、価格、使用上の注意等を表示する印刷面を設けたものが使用されてきた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、タイヤ用粘着シートをタイヤのトレッド面に貼付すると、トレッド面はかなり粗面なため粘着シートが強固に接着しづらく、タイヤの保管、運搬中に剥がれてしまい易いことが判った。

【0006】タイヤのトレッド面は、凸凹したトレッドパターンが形成されているが、その形状のみが剥がれの原因ではなかった。タイヤには、加硫時に金型の空気抜き孔に進入して残った突出部たるスピューがあり、これもタイヤ用粘着シートをトレッド面に貼付した場合の剥がれ易さの原因であった。研究を重ねると、タイヤ加硫時に離型剤を用いているため、タイヤ表面、スピューに付着した離型剤が影響を及ぼすことを見出した。さらに、タイヤが保管される環境はかなり低温になることも剥がれの原因となることを見出した。

【0007】この剥がれの原因である粗面、離型剤付着面への接着性を向上させるために粘着剤の塗工量の増量、粘着剤を柔らかくするなどを行うと、タイヤ用粘着シートを打ち抜き加工した場合に、粘着剤のはみ出しにより粘着シートどうしが付着してしまったり、タイヤに貼付した粘着シートを剥がした後に、トレッド面に粘着剤が残り、この部分にごみ、汚れが付着し、タイヤ表面の外観が良くないという欠点があった。

【0008】本発明は、新規なタイヤ用粘着シートに関し、低温時でもタイヤ表面に強固に接着でき、そして、タイヤから剥がした時の糊残りや打ち抜き加工した際の糊のはみ出しがない上、さらに打ち抜き時の糊切れや投锚性に優れ、表面基材の変色も起こさないタイヤ用粘着シートを提供することを目的とするものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)天然ゴム25～70重量%、(B)ABA型ブロック共重合体75～30重量%からなるエラストマー100重量部に対して粘着付与剤50～150重量部配合したものを主成分とするタイヤ用粘着剤組成物、および金属蒸着してあるフィルム、紙、空洞を含有する合成樹脂などの表面基材、該タイヤ用粘着剤組成物、剥離シートを積層してなる粘着シートである。また、前記ABA型ブロック共重合体が、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体であることが、ラベル打ち抜きの際の糊切れが良好となり、粘着シートからの粘着剤のはみ出しが少なくなるので好

ましい。更に、エラストマー100重量部に対してポリイソシアネート化合物0.1~10重量部配合する、特に4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを配合すると、ラベルの打ち抜き時の糊切れ及び投錨性が向上するので特に好ましい。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】本発明のタイヤ用粘着剤組成物は天然ゴム25~70重量%、ABA型ブロック共重合体75~30重量%からなるエラストマー100重量部に対して粘着付与剤50~150重量部配合したものが主成分となる。天然ゴムが25重量%より少ないと粘着力が不足し、タイヤに貼付した場合に強固に接着できず、特に低温の環境下においての貼付が困難となる。また、70重量%を超えると、天然ゴムの自着性により打ち抜き加工時の糊切れが悪くなり、打ち抜き刃への糊の付着、打ち抜き後の粘着シートからの糊のはみ出しなどが起こり、作業性が低下するため好ましくない。好ましくは天然ゴム40~60重量%、ABA型ブロック共重合体60~40%からなるエラストマーである。天然ゴムとしては粘着剤として使用可能なものであれば限定するものではないが、パールクレアタイプの天然ゴムが好ましい。

【0011】一方、ABA型ブロック共重合体は、A、B2種類の単一重合物をブロックにして重合させた共重合体であり、Aが樹脂成分でBがゴム成分であるとする、ABA型はゴム成分の両端が樹脂成分により拘束されている状態となる。例えば、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体(SBS)、スチレン-イソプレン-スチレン共重合体(SIS)等が挙げられる。中でも、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体(SBS)は、ラベルの打ち抜き時の糊切れが良好で、粘着シートからの粘着剤のはみ出し(ウーズ)も少ないので特に好ましい。

【0012】本発明で使用する粘着付与剤としては、ロジン等の天然樹脂、ポリテルペン系樹脂、脂肪族系炭化水素樹脂、シクロペンタジエン系樹脂、芳香族系石油樹脂、フェノール系樹脂、アルキルフェノールアセチレン系樹脂、クマロン-インデン系樹脂、ビニルトルエン- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体およびこれらの変性体などが挙げられる。これらの軟化点は60~160℃である。また、配合割合は天然ゴム25~70重量%、ABA型ブロック共重合体75~30重量%からなるエラストマー100重量部に対して50~150重量部が必要である。粘着付与剤が50重量部より少ないと、粘着シートの粘着力が不足し、タイヤに貼付した場合に強固に接着できず、特に低温の環境下においての貼付が困難となる。150重量部を超えると糊のはみ出しや、打ち抜き後の糊切れが悪くなる。

【0013】本発明は、上記のように天然ゴム25~70重量%、ABA型ブロック共重合体75~30重量%

からなるエラストマー100重量部に対して粘着付与剤50~150重量部配合したものを主成分としたタイヤ用粘着剤組成物であるが、この組成物にポリイソシアネート化合物を特定量配合することにより、ラベルの打ち抜き時の糊切れ及び投錨性が更に向上するので好ましい。

【0014】ポリイソシアネート化合物とは、-OH、-NH<sub>2</sub>、-SH、-COOH等の活性水素を有するポリマーと容易に反応し、三次元構造を与えるものであり、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、2-クロロ-1,4-フェニルジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリメチルヘキサジイソシアネート、1,3-(イソシアナートメチル)シクロヘキサノン、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物、これらジイソシアネート化合物のウレチンジオン型二量化物、ビウレット型三量化物、イソシアヌレート型三量化物、1,3-アプロパノジオール、トリメチロールアプロパン等のポリオールのアダクト体等、及びトリフェニルメタンイソシアネート、トリス(イソシアナートフェニル)チオホスフェイト等のトリイソシアネートなどが挙げられる。中でも4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましいが、これに限定されるものでなく、1種類に限らず2種類以上を併用しても良い。

【0015】また、配合割合は、天然ゴム25~70重量%、ABA型ブロック共重合体75~30重量%からなるエラストマー100重量部に対して、粘着付与剤50~150重量部、ポリイソシアネート化合物0.1~10重量部が好ましい。ポリイソシアネート化合物の配合量が0.1重量部より少ないと、ポリイソシアネート化合物の反応が十分促進されず、打ち抜き時の糊切れ及び投錨性が向上しない。10重量部よりも多いと、反応が過剰に促進されてしまい、粘着剤組成物が硬くなりすぎて粘着力が低下してしまう。

【0016】なお、上記粘着剤組成物には、老化防止剤、安定剤、紫外線吸収剤、オイル等の軟化剤、架橋剤、充填剤、顔料、着色剤等を必要に応じて適宜添加しても良い。

【0017】本発明のタイヤ用粘着シートを構成する表面基材としては、フィルム、紙などが使用でき、金属蒸着してあるフィルムあるいは紙、または空洞を有する合成樹脂フィルムなどがタイヤから移行してくるアミン系老化防止剤、芳香族系オイル等による粘着シート表面の黒色化がなく好ましい。表面基材の厚みは10~150 $\mu$ mであり、好ましくは金属蒸着を施したシートの場合10~100 $\mu$ m程度、金属蒸着を施していないシートの場合60から100 $\mu$ m程度のものがよい。なお、150 $\mu$ mを超えるものは柔軟性を欠き曲面追従性が低下

するためタイヤ用粘着シートがタイヤからはがれ易くなるという問題点がある。また、 $10\mu\text{m}$ に満たないものは打ち抜き加工時の作業性が悪くなる。金属蒸着を施していないシートの場合、 $60\mu\text{m}$ に満たないとアミン系老化防止剤、芳香族系オイル等がラベル表面に移行してラベルを黒色化する恐れがある。

【0018】粘着剤層を形成させるには剥離シートへ前記の如き粘着剤を塗布し、必要により乾燥して粘着剤層を形成せしめ、表面基材と貼り合わせるることにより、本発明のタイヤ用粘着シートが得られる。この粘着剤の塗布装置としては、リバースロールコーター、ナイフコーター、バーコーター、スロットダイコーター、エアードライブコーター、リバースグラビアコーター、バリオグラビアコーター等が使用され、塗布量は乾燥重量で $15\sim 100\text{g}/\text{m}^2$ 程度の範囲で調節される。因みに $15\text{g}/\text{m}^2$ 未満では、得られるタイヤ用粘着シートの接着性能が不十分となり、一方、 $100\text{g}/\text{m}^2$ を超えるとタイヤ用粘着シートの貼り合わせ時や打ち抜き加工時に粘着剤がはみ出したり、剥離時に凝集破壊の原因となるおそれがある。

【0019】粘着剤層を覆う剥離シートとしては、特に限定されるものではなく、グラシン紙のような高密度原紙、クレーコート紙、クラフト紙、または上質紙にポリエチレン等のフィルムをラミネートした紙、上質紙にポリビニルアルコールやアクリル酸エステル共重合体樹脂等を塗布した紙に、フッ素樹脂やシリコン樹脂等を乾燥重量で $0.1\sim 3\text{g}/\text{m}^2$ 程度になるように塗布し、熱硬化や電離放射線硬化等によって剥離層を設けたものが適宜使用される。この場合の塗布装置としては、バーコーター、エアードライブコーター、ダイレクトグラビアコーター、オフセットグラビアコーター、多段ロールコーター等が適宜使用される。

#### 【0020】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、勿論本発明はそれらに限定されるものではない。

#### 【0021】実施例1

天然ゴム（ペールクレープ系）25重量%、SBS75重量%からなるエラストマー100重量部に対して粘着付与剤（商品名「YSレジジンTR105」、ヤスハラケミカル株式会社製）を75重量部、添加剤として老化防止剤（商品名「ノクラックNS-5」、大内新興化学株式会社製）を1.25重量部、軟化剤（商品名「シェルフレックス371JY」、シェルジャパン株式会社製）を20重量部配合して粘着剤組成物を得た。市販のポリエチレンエラミネート剥離紙（商品名「OKクリーム77」、王子化工株式会社製）に得られた粘着剤組成物を乾燥重量で $50\text{g}/\text{m}^2$ になるようにコンマコーターで塗布、 $120^\circ\text{C}$ で1分間乾燥させた後、表面基材として厚さ $12\mu\text{m}$ の白コートアルミ蒸着ポリエステルフィル

ム（商品名「PETS#12」、アジヤアルミ株式会社製）と貼り合わせて粘着シートを得た。

#### 【0022】実施例2

実施例1において、エラストマーが天然ゴム25重量%、SIS75重量%からなるとした以外は実施例1と同様にして粘着剤組成物および粘着シートを得た。

#### 【0023】実施例3

実施例1において、エラストマーが天然ゴム50重量%、SBS50重量%からなるとした以外は実施例1と同様にして粘着剤組成物および粘着シートを得た。

#### 【0024】実施例4

実施例1において、エラストマーが天然ゴム70重量%、SBS30重量%からなるとした以外は実施例1と同様にして粘着剤組成物および粘着シートを得た。

#### 【0025】実施例5

実施例1において、エラストマーが天然ゴム25重量%、SBS75重量%からなり、粘着付与剤を50重量部とした以外は実施例1と同様にして粘着剤組成物および粘着シートを得た。

#### 20 【0026】実施例6

実施例1において、エラストマーが天然ゴム50重量%、SBS50重量%からなり、粘着付与剤を100重量部とした以外は実施例1と同様にして粘着剤組成物および粘着シートを得た。

#### 【0027】実施例7

実施例3において、粘着剤組成物に4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（商品名「ミリオネートMR-100」、日本ポリウレタン株式会社製）を1重量部配合した以外は実施例1と同様にして粘着剤組成物および粘着シートを得た。

#### 30 【0028】実施例8

実施例3において、粘着剤組成物にトリレンジイソシアネート（商品名「コロネートL-55E」、日本ポリウレタン株式会社製）を1重量部配合した以外は実施例1と同様にして粘着剤組成物および粘着シートを得た。

#### 【0029】実施例9

実施例3において、粘着剤組成物に4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（商品名「ミリオネートMR-100」、日本ポリウレタン株式会社製）を0.1重量部配合した以外は実施例1と同様にして粘着剤組成物および粘着シートを得た。

#### 【0030】実施例10

実施例3において、粘着剤組成物に4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（商品名「ミリオネートMR-100」、日本ポリウレタン株式会社製）を10重量部配合した以外は実施例1と同様にして粘着剤組成物および粘着シートを得た。

#### 【0031】実施例11

実施例3において、粘着剤組成物に4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（商品名「ミリオネートMR

ー100」, 日本ポリウレタン株式会社製)を0.08重量部配合した以外は実施例1と同様にして粘着剤組成物および粘着シートを得た。

#### 【0032】実施例12

実施例3において、粘着剤組成物に4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(商品名「ミリオネートMR-100」, 日本ポリウレタン株式会社製)を11重量部配合した以外は実施例1と同様にして粘着剤組成物および粘着シートを得た。

#### 【0033】比較例1

実施例1において、エラストマーをSBS100重量%とした以外は実施例1と同様にして粘着剤組成物および粘着シートを得た。

#### 【0034】比較例2

実施例1において、エラストマーを天然ゴム100重量%とした以外は実施例1と同様にして粘着剤組成物および粘着シートを得た。

#### 【0035】比較例3

実施例1において、エラストマーをSBS75重量%、SIS25重量%とした以外は実施例1と同様にして粘着剤組成物および粘着シートを得た。

#### 【0036】比較例4

実施例1において、エラストマーを天然ゴム50重量%、SBS50重量%からなり、粘着付与剤を40重量部とした以外は実施例1と同様にして粘着剤組成物および粘着シートを得た。

#### 【0037】比較例5

実施例1において、エラストマーを天然ゴム50重量%、SBS50重量%からなり、粘着付与剤を160重量部とした以外は実施例1と同様にして粘着剤組成物および粘着シートを得た。

【0038】得られたタイヤ用粘着シートの粘着力、低温時の貼付性、打ち抜き時の糊切れ、投錨性、打ち抜き後の糊のはみ出し(ウーズ)、ラベル印刷面の汚染具合の評価を行った。その結果も表1に併せて記載する。表1における評価の評価条件は次のとおりである。

#### 【0039】<評価項目>

【粘着力】JIS Z 0237に準じてインストロン型引張り試験機によって300mm/minの引張り速度で180°の角度で剥離した際の荷重(g/25mm)を測定した。(被着体: SBR板)

○: 600g/25mm以上

△: 400g/25mm以上、600g/25mm未満

×: 400g/25mm未満

【0040】[低温時の貼付性] 0℃下において粘着シートの小片(縦20cm×横8cm)を自動車タイヤに貼付し、ラベル浮きを目視で判定した。

○: ラベル浮きがない

△: 若干のラベル浮きがあるが、実用上問題のないレベ

ル

×: かなりのラベル浮きがあり、実用上問題となるレベル

【0041】[打ち抜き時の糊切れ] 得られた粘着シートの小片(縦15cm×横10cm)をホールケリー印刷機(KERRY LABEL MACHINE 社製)で打ち抜き加工後、カス上げる際の糊の糸引き状態を目視で判定した。

○: 糊の糸引きがない

10 △: 若干糸引きがあるが、打ち抜き加工上問題のないレベル

×: かなりの糸引きがあり、打ち抜き加工上問題となるレベル

【0042】[投錨性] 得られた粘着シートの小片(縦10cm×横2.5cm)2枚の粘着面どうしを貼り合わせ、2kgのローラーで5往復圧着したものを再度剥がした際の、粘着剤の表面基材からの剥がれの状態を目視で判定した。

○: 糊の剥がれがない

20 △: 僅かに剥がれるが、打ち抜き加工上問題のないレベル

×: かなりの剥がれがあり、打ち抜き加工上問題となるレベル

【0043】[打ち抜き後の糊のはみ出し] 得られた粘着シートの小片(縦15cm×横10cm)をホールケリー印刷機で打ち抜き加工後、カス上げたものをPET等の透明フィルムではさみ、10tラボプレス(東洋精機株式会社製)で3kg/cm<sup>2</sup>の荷重を5分間かけた後の糊のはみ出し具合を目視で判定した。

30 ○: 糊のはみ出しがない

△: 若干糊のはみ出しがあるが、実用上問題のないレベル

×: かなり糊はみ出しがあり、実用上問題となるレベル

【0044】[ラベル印刷面の汚染具合] 得られた粘着シートの小片(縦20cm×横8cm)を自動車タイヤに貼付し、70℃で5日間処理し、印刷面の汚染を目視で判定した。

○: 印刷面の汚染がない

△: 若干の汚染はあるが、実用上問題のないレベル

40 ×: かなりの汚染があり、実用上問題となるレベル

#### 【0045】[総合評価]

5: 極めて優れている

4: より優れている

3: 優れている

2: 実用上問題となるレベル

1: 劣っている

#### 【0046】

【表1】

	エラストマー			貼着付 与剤	ポリイソプ レン化合物	粘着力	低温時 の 貼付性	打ち抜 き時の 糊切れ	打ち抜き 後の糊の はみ出し	ラベル印 刷面の汚 染具合	投着性	総合 評価
	天然ゴム	SBS	SIS									
実施例1	25	75		75		○	△	○	○	○	△	3
実施例2	25		75	75		○	○	○	△	○	△	3
実施例3	50	50		75		○	○	○	○	○	△	4
実施例4	70	30		75		○	○	△	△	○	△	3
実施例5	25	75		50		△	△	○	○	○	△	3
実施例6	50	50		100		○	○	△	△	○	△	3
実施例7	50	50		75	1 (M)	○	○	○	○	○	○	5
実施例8	50	50		75	1 (T)	○	○	○	○	○	△	4
実施例9	50	50		75	0.1 (M)	○	○	○	○	○	○	5
実施例10	50	50		75	10 (M)	○	○	○	○	○	○	5
実施例11	50	50		75	0.08 (M)	○	○	○	○	○	△	4
実施例12	50	50		75	11 (M)	△	△	○	○	○	△	3
比較例1		100		75		○	×	○	○	○	△	1
比較例2	100			75		○	○	×	×	○	△	1
比較例3		75	25	75		×	○	○	○	○	△	1
比較例4	50	50		40		△	×	○	○	○	△	2
比較例5	50	50		160		○	○	×	△	○	△	1

イソシアネート化合物：(M)：4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

(T)：トリレンジイソシアネート

#### 【0047】

【発明の効果】表1の結果から明らかなように、本発明のタイヤ用粘着剤組成物および粘着シートはタイヤに対する接着性が常温、低温時において優れ、タイヤから剥\*

\*がした時の糊残り、打ち抜き加工した際の糊のはみ出しがない上に、打ち抜き加工時の糊切れ性及び投着性が良く、タイヤからの移行物質によるラベル印刷面も汚染されない優れたものであった。